

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-028968
(43)Date of publication of application : 04.02.1994

(51)Int. CI. H01J 1/28

(21)Application number : 05-046702 (71)Applicant : PHILIPS GLOEILAMPENFAB:NV
(22)Date of filing : 08.03.1993 (72)Inventor : GAERTNER GEORG
LYDTIN HANS

(30)Priority
Priority number : 92 4207220 Priority date : 07.03.1992 Priority country : DE

(54) CATHODE CONTAINING SOLID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cathode containing solids with which a high discharge current density and a long lifetime are obtained even at a low service temperature.

CONSTITUTION: A cathode contains solids 4 having metal component (for example, W, Ni, Mg, Re, Mo, Pt) and oxide component (for example, BaO, CaO, Al₂O₃, Sc₂O₃, SrO, ThO₂, La₂O₃). The structure of the cathode components and the metal components volume ratio to the total volume of solids are selected so that the resistivity ρ has a value within the range $\rho_0 \cdot 10^{-4} > \rho > \rho_m \cdot 10^2$ (where, ρ_0 and ρ_m are resistivities of the pure oxide components and pure metal components measured at 20°C).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-28968

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int.Cl.³

H 0 1 J 1/28

識別記号

庁内整理番号

A 9172-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-46702

(22)出願日 平成5年(1993)3月8日

(31)優先権主張番号 P 4 2 0 7 2 2 0 : 4

(32)優先日 1992年3月7日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 590000248

エヌ・ペー・フィリップス・フルーイラン
ベンファブリケンN. V. PHILIPS' GLOEIL
AMPENFABRIEKENオランダ国 アインダーフェン フルーネ
ヴァウツウエッハ 1

(72)発明者 ゲオルグ ゲルトナー

ドイツ連邦共和国 5190 シュトルベルク
ラインハルドシュトル 66 アー

(72)発明者 ハンス リドチン

ドイツ連邦共和国 5190 シュトルベルク
アム ゲーベルシャハト 9

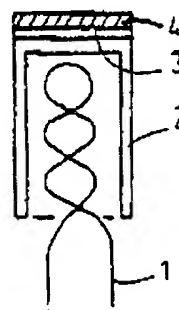
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 固体を含む陰極

(57)【要約】

【目的】 高い放出電流密度および長い寿命が低い使用温度においても得られる。固体を含む陰極を得る。

【構成】 金属成分(例えばW, Ni, Mg, Re, MoおよびPt)並びに酸化物成分(例えばBaO, CaO, Al₂O₃, Sc₂O₃, SrO, ThO₂およびLa₂O₃)を有する固体4を含む陰極。この陰極において、成分の構造および金属成分の固体の全容積に対する容積比を、抵抗率 ρ が $\rho \cdot 10^{-1} > \rho > \rho \cdot 10^{-4}$ (式中 ρ_0 および ρ_1 はそれぞれ、20℃において測定した、純粋な酸化物成分および純粋な金属成分の抵抗率である)の範囲内の値を有するように選択する。



(2)

特開平6-28968

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 W, Ni, Mg, Re, MoまたはPtのような金属成分並びにBaO, CaO, Al₂O₃, Sc₂O₃, SrO, ThO₂またはLa₂O₃のような酸化物成分を有する固体を含む陰極において、成分の構造および金属成分の固体の全容積に対する容積比v

が、抵抗率ρが $\rho \cdot 10^{-4} > \rho > \rho \cdot 10^{-2}$ (式中ρ、およびρ₀はそれぞれ、20℃において測定した、純粋な酸化物成分および純粋な金属成分の抵抗率である)の範囲内の値を有するように選択されたことを特徴とする固体を含む陰極。

【請求項2】 抵抗率が $10^{-2} \Omega \text{cm} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1記載の陰極。

【請求項3】 金属容積含有率v₀が20~80容積%であることを特徴とする請求項1または2記載の陰極。

【請求項4】 金属容積含有率が酸化物容積含有率より小さく、好ましくは33~50%であることを特徴とする請求項1、2または3記載の陰極。

【請求項5】 金属粒子が所要に応じてトンネル電流通路(tunnel current path)を介して、酸化物網状構造が金属導電性を有するダクトを含むように配置されたことを特徴とする請求項1~4のいずれか一つの項記載の陰極。

【請求項6】 粒子5~9の平均粒系

【外1】

が800nmより小さく、好ましくは0.5~100nm、特に1~20nmであることを特徴とする請求項1~5のいずれか一つの項記載の陰極。

【請求項7】 加熱電流を固体を介して通じることができる手段を設けたことを特徴とする請求項1~6のいずれか一つの項記載の陰極。

【請求項8】 酸化物および/または金属成分の含有率および/または粒度を、抵抗率ρが周囲温度と使用温度との間で5%未満、好ましくは1%未満で変化するように選択したことを特徴とする請求項7記載の陰極。

【請求項9】 各金属成分が、W, Ni, Mg, Re, MoおよびPtから成る群から選ばれた少なくとも1種のものを含むことを特徴とする請求項1記載の陰極。

【請求項10】 各酸化物成分が、BaO, CaO, Al₂O₃, Sc₂O₃, ThO₂およびLa₂O₃から成る群から選ばれた少なくとも1種のものを含むことを特徴とする請求項1記載の陰極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属成分(特にW, Ni, Mg, Re, MoおよびPt)並びに酸化物成分(例えば特にBaO, CaO, Al₂O₃, Sc₂O₃, SrO, ThO₂およびLa₂O₃)を有する固体を含む陰極に関する。

2

【0002】

【従来の技術】ディスペンサー陰極は70%より大きい金属容積含有率を有する多孔質金属マトリックスの形態で固体を含み、この結果、酸化物成分、例えば金属マトリックスの細孔またはディスペンサー領域に存在するアルカリ土類金属酸化物BaOまたはCaOあるいは4BaO・CaO・Al₂O₃と同様に十分な電気伝導率が得られる。このような電極を900~1000℃で動作させた際には、酸化物中に存在する金属(Ba)および金属陰極表面(W)上に存在する原子状酸素(O)から成る原子フィلمが生成し、仕事関数が確実に低くなる。このタイプの既知の陰極はI陰極(欧州特許出願公開第EP-A 0 333 369号明細書参照)およびスカンデート(scandate)陰極(欧州特許出願公開第EP-A 0 442 163号明細書参照)である。このような陰極は、序文に記載した特性を有する。

【0003】900~1000℃の使用温度において、10~150 A/cm²の飽和電流密度が達成される。このような陰極は、比較的高い加熱温度を必要とするが、これはW加熱コイルの破壊により寿命を短縮する。酸化物陰極(欧州特許出願公開第EP-A 0 395 157号明細書参照)

は、金属支持体(例えばニッケル)上に、比較的厚いアルカリ土類金属酸化物(例えばBaOおよびSrO)並びに他の酸化物ドーパント(例えばSc₂O₃およびEu₂O₃)の多孔質酸化物層を有する。これらは、約730~850℃の十分に低い使用温度において10~50 A/cm²の放出電流密度で用いることができるが、マイクロ秒の範囲においてのみである。酸化物成分の低い電気伝導率のために、永久負荷容量(permanent load capacity)は1~3 A/cm²に過ぎない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い放出電流密度および長い寿命が低い使用温度においても得られる、序文に記載したタイプの固体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】この課題は、成分の構造および金属成分の固体の全容積に対する容積比v₀を、抵抗率ρが $\rho \cdot 10^{-4} > \rho > \rho \cdot 10^{-2}$ (式中ρ、およびρ₀はそれぞれ、20℃において測定した、純粋な酸化物成分および純粋な金属成分の抵抗率である)の範囲内の値を有するように選択することにより解決される。

【0006】「パーコレーション(percolation)」は、アドブ・フィジックス(Adv. Physics) 24(1975)、424頁等における粒子状金属の挙動に関して用いる。本発明に係る固体の抵抗率ρは、パーコレーション限界として知られる限界の範囲内の値を有する。従って、本発明の固体を含む陰極をパーコレーション陰極と呼称することができる。金属導電率は酸化物導電率に、金属および酸化物微粒子から成る物質のパーコレーション限界の範囲

50

(3)

特開平6-28968

3

内で変化する。金属の固体に対する容量%含有率

(v_s) に依存して、 $v_s = 0$ と $v_s = 1$ との間の抵抗率 ρ は代表的に S 字型に変化する一方、パーコレーション限界の範囲は、 v_s の平均値において、急勾配の特性曲線により与えられる。この範囲は次式

$$[\text{数1}] d' \log \rho / dV_s = 0$$

および

$$[\text{数2}] d' \log \rho / dV_s < 0$$

の関係により数学的に定義することができる。この範囲における抵抗率 ρ は $\rho_s \cdot 10^4$ と $\rho_s \cdot 10^7$ との間、好ましくは $10^4 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ である。本発明において表される範囲をさらに図2を参照して説明する。図2は、対数目盛上に、容量%金属含有率 v_s に依存して30nmの平均粒径を有する BaO および W 粒子から成る固体の抵抗率 ρ (室温で測定した) を示す。 $v_s = 0$ の範囲において BaO 固体の高い抵抗率 ρ_s が得られ、 $v_s = 100\%$ の範囲においてタングステン (Tungsten) の抵抗率 ρ_s が得られる。酸化物コンダクタンスが $0 < v_s < v_{s0}$ の範囲において見出し、金属コンダクタンスが $v_{s0} < v_s < 100\%$ の範囲において見出された。混成のコンダクタンスが $v_{s0} < v_s < v_{s0}$ のパーコレーション限界の範囲において得られた。本発明に係る固体の相対容積組成を、限界値 v_{s0} と v_{s0} との間の急勾配の特性曲線 P の範囲内で選択し、影をつけた領域の容積含有率が陰極として極めて好ましい。この影をつけた領域に対して $d' \log \rho / dV_s$ が正であるという付加的条件を用いる。限界値 v_{s0} および v_{s0} は、 $v_s = 20\%$ と $v_s = 80\%$ との間の範囲を含む。特性曲線 P の勾配は、本発明に係る固体の構造、すなわち金属および/または酸化物粒子の粒径並びにこれらの分布の均一性に大きく依存する。好適例は、金属容積含有率が酸化物容積含有率より小さいことを特徴とし、好ましくは33~50%である。

【0007】本発明の意味での粒子は特に個別に形成し (レーザーアブレーション (laser ablation)、ターゲットのスパッタリング)、配合されて蒸気相からの化学蒸着 (CVD) により基板上に形成した固体または粒子である特定の粒子である。個別に形成した他の粒子を CVD 粒子 (欧州特許出願公開第 EP-A 0 442 163 号明細書参照) と混合して、例えばガス流により基板上に供給された BaO 粒子を CVD により基板上に形成したタングステンマトリックス中に埋封する。

【0008】本発明に係る固体は個別に化学的に異なる固体状態の要素の微細かつ均質に混合された構造を有し、ここで金属粒子の空間的網状構造を酸化物成分の空間的網状構造の間に挿入するかまたは逆に一方トンネル電流通路が含まれる。酸化物成分と金属成分との両者を粒子とすることができる。金属成分または酸化物成分が他の成分中に粒子の形態で

【外2】

酸化物成分

*

$$(20\overline{d})^2$$

の容積範囲の粒子の数が全固体の対応する容積含有率と $\pm 20\%$ 以内の差を有するように均一に分布していることで、極めて高い放出電流密度が達成される。ここで (外1) は粒子の平均直径である。粒子の大きな局所的な凝集を回避することができる。

【0009】本発明に係る固体は、金属粒子が所要に応じてトンネル電流通路を介して酸化物網状構造が金属導電性を有するダクトを含むように配置されたことを特徴とするのが好ましい。粒子の平均粒径 (外1) が800 nm より小さく、好ましくは0.5~100nm であり、特に1~20nm である重質の陰極が得られる。

【0010】小さな粒子の寸法である場合には、所望のパーコレーション特性を有する固体を極めて確実な方法で製造することができる。固体の特性 (例えば電気抵抗) は、粒子を均質に混合した際には十分に等方性である。

【0011】図2に示した影をつけた領域の外側の次元 (dimensioning) の場合には、抵抗率 ρ を $10^4 \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ と設定し、粒子の平均粒径 (外1) を0.5~4 nm とするのが有利である。

【0012】粒子の粒径 (外1) が (外1) の平均値においてモノモーダル (monomodal) 分布および、 $\leq 50\%$ の半幅幅を有することで、製造方法における経済性を維持して所望の値を有利に達成することができる。

【0013】好適例において、金属成分と酸化物成分との両者が粒子の形態で存在し、この場合一方の成分の粒子の平均粒径 (外1) が約100nm より小さく、他方の成分の粒子の平均粒径

【外3】

$$\overline{d}_2$$

が

【外4】

$$\overline{d}_1$$

の値の10倍より小さく、2成分の粒子が

【外5】

$$(20\overline{d}_2)^2$$

の容積範囲で各成分の粒子の数が全固体中の対応する容積含有率と $\pm 20\%$ 未満で異なるような均一な分布を有する。

【0014】すべての粒子の直径が0.5~100nm である場合には、好ましい等方性固体特性を有する粒状粒子が得られ、一方この特性を大量生産において小さな分布に維持することができる。

【0015】本発明に係る固体から成るパーコレーション陰極は酸化物陰極より高い負荷容量を有し、ディスプレイ陰極より低い使用温度を必要とする。

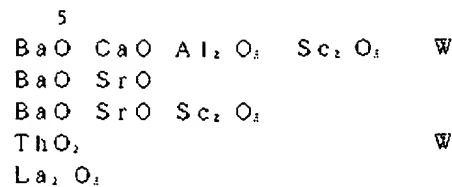
【0016】以下の材料の組み合わせが極めて適切である：

*

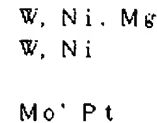
金属成分

(4)

特開平6-28968



6.



W, C および Mo, それぞれと W および Mo との混合物が有利である。

【0017】本発明に係る固体は730～850℃の比較的低い使用温度のみを必要とする。1500℃を超える温度における高温浸没または約1100℃における比較的高い活性化が不必要であるため、本発明において製造された固体の構造は、相互溶解度が無視できない成分を用いた際においても実質的に安定を維持する。

【0018】本発明に係る固体は、直接電流を通じることにより加熱することができる。このような解決方法は、酸化物成分（負の温度係数）および/または金属成分（正の温度係数）の含有率および/または粒度を、抵抗率が周囲温度と使用温度との間で5%未満好ましくは1%未満で変化するように選択することを特徴とするのが有利である。これは、固体を直接加熱する際に、所与の使用温度まで加熱するにあたり加熱電流および電圧を再調整することが全くまたはほとんど不必要であるという利点を有する。

【0019】本発明に係る固体を任意の既知の方法により製造することができる。適切な方法は、例えば欧州特許公開第EP-A 0 442 163号明細書または欧州特許公開第EP-A 0 333 369号明細書に記載されている。

【0020】本発明に係る固体の有利な特性は、密度であり100%の固体構造の場合のみにおいて達成されるものではない。約20%までの多孔度もまた有利であり、これは、このために放射する薄層成分の表面への施与工程が促進されるためである。しかし、電気伝導率は本質的に電子気体コンダクタンスによってではなく、実質的にパーコレーション構造のみにより決定される。以下本発明を図面を参照して説明する。

【0021】断面図を図1に示したパーコレーション陰極は、タングステン加熱コイル1、モリブデン加熱キャップ2、タングステンまたはニッケルの金属支持体3および本発明に従って構成され、図2に示した特性曲線Pのパーコレーション限界の範囲内の抵抗率ρを有する固体4を備える。

【0022】図3に固体4の構成要素の断面を著しく大きな縮尺で示す。図3は、約10容量%の低い細孔含有率を有する比較的高密度の連続した粒子を示す。金属粒子5（影をつけた）はタングステン（28容量%）を含む。酸化物粒子6（淡く影をつけた）は酸化スカンジウムSc₂O₃（2容量%）を含む一方、酸化物粒子7

（影をつけていない）は酸化バリウム/酸化ストロンチウム（BaO/SrO）を約60容量%の全容積含有率で含む。粒子5、6および7の平均粒径は（外1）=3nmである。

【0023】730℃の使用温度、10⁻⁴トルの周囲圧力において、25A/cm²のバース放出（5マイクロ秒）が達成された。永久負荷として、空間電荷制限範囲において10A/cm²の値が可能であった。すなわち、低い使用温度にもかかわらず、酸化物陰極におけるよりも4倍高い値が得られた。

【0024】880℃の使用温度において、160A/cm²より高いバース放出電流密度および20A/cm²の永久負荷を測定した。永久負荷容量の値は10⁴時間より長い寿命に相当する。同様に、満足な値が図4に示した修正された無細孔構造において達成され、この構造は図3に示した構造と同一の含有率の成分W, Sc₂O₃またはBaO/SrOを有していた。しかし、その構造においては、WおよびSc₂O₃はBaO/SrOの固体マトリックス10中に10nmの平均粒径を有する粒子8および9として埋封されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体を含む陰極の構造を示した断面図である。

【図2】金属成分および酸化物成分を含むナノ構造の（nano-structured）固体の金属成分の容量%含有率νに依存する抵抗率を示したグラフである。

【図3】図1に示した固体の構成要素の構造を示した拡大断面図である。

【図4】図1に示した固体の他の構造を示した拡大断面図である。

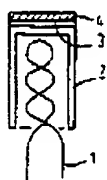
【符号の説明】

- 1 タングステン加熱コイル
- 2 モリブデン加熱キャップ
- 3 金属支持体
- 4 固体
- 5 金属粒子
- 6 酸化物粒子
- 7 酸化物粒子
- 8 固体マトリックス中に埋封された粒子
- 9 固体マトリックス中に埋封された粒子
- 10 固体マトリックス

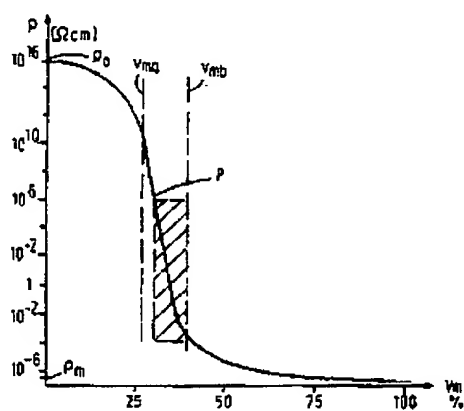
(5)

特開平6-28968

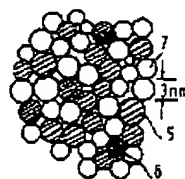
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

